

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 863 175 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.09.1998 Patentblatt 1998/37

(51) Int. Cl.⁶: C08J 9/00
// C08L25:04

(21) Anmeldenummer: 98102669.3

(22) Anmeldetag: 17.02.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 06.03.1997 DE 19709119

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• Hahn, Klaus, Dr.
67281 Kirchheim (DE)
• Aliche, Gerhard
67549 Worms (DE)
• Turznik, Gerhard, Dr.
67269 Grünstadt (DE)
• Ehmann, Gerd, Dr.
67146 Deidesheim (DE)
• Dietzen, Franz-Josef, Dr.
67071 Ludwigshafen (DE)

(54) **Schaumstoffplatten mit verminderter Wärmeleitfähigkeit**

(57) Die Erfindung betrifft Schaumstoffplatten auf Basis von Styrolpolymerisaten, die 0,1 bis 10 Gew.-% Graphit mit einer Teilchengröße von 1 bis 100 µm enthalten und den Brandtest B2 (nach DIN 4102) bestehen.

EP 0 863 175 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Schaumstoffplatten mit einer Dichte von 20 bis 200 g · l⁻¹ und einem Querschnitt von mindestens 50 cm² auf Basis von Styrolpolymerisaten, die eine verminderte Wärmeleitfähigkeit aufweisen.

Extrudierte Polystyrol-Schaumstoffe (XPS) werden in großem Maß zum Isolieren von Gebäuden und Gebäudeteilen eingesetzt. Für diesen Anwendungszweck müssen die Schaumstoffplatten eine möglichst niedrige Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Neuerdings werden aus Umweltschutzgründen zur Herstellung von XPS-Platten halogenfreie Treibmittel, vorzugsweise CO₂-haltige Treibmittelgemische eingesetzt. CO₂ diffundiert aber wesentlich rascher als fluorhaltige Gase aus den Schaumstoffzellen heraus und wird durch Luft ersetzt. Aus diesem Grund ist die Wärmeleitfähigkeit von XPS-Platten, die mit CO₂-haltigen Treibmitteln hergestellt wurden, etwas höher als die von XPS-Platten, die mit Fluorkohlenwasserstoffen hergestellt wurden. Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, XPS-Platten mit möglichst niedriger Wärmeleitfähigkeit bereitzustellen. Weitere Ziele der Erfindung waren die Herstellung von XPS-Platten mit geringer Entflammbarkeit.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Schaumstoffplatten mit einer Dichte von 20 bis 200 g · l⁻¹ und einem Querschnitt von mindestens 50 cm² auf Basis von Styrolpolymerisaten, die 0,1 bis 10 Gew.-% Graphit mit einer mittleren Partikelgröße von 1 bis 100 µm enthalten und derart flammfest ausgerüstet sind, daß der Schaumstoff den Brandtest B2 (nach DIN 4102) besteht.

In EP-A 372 343 sind extrudierte Schaumstoffplatten beschrieben, die 4 bis 10 Gew.-% Ruß mit einer Partikelgröße von 65 nm sowie bis zu 2 Gew.-% Hexabromcyclododecan, jedoch keinen Flammenschutzsynergisten enthalten. Als Treibmittel werden Gemische aus Difluorchlorethan, Ethylchlorid und Kohlendioxid eingesetzt. Graphit ist nicht erwähnt.

EP-A 620 246 beschreibt Formkörper aus Polystyrol-Hartschaum, insbesondere Partikelschaum, die zur Verminderung der Wärmeleitfähigkeit athermane Materialien, beispielsweise Graphitpartikel, enthalten. Ein Zusatz von Flammenschutzmitteln ist nicht erwähnt. Die Partikel werden auf die Oberfläche der Schaumstoffperlen aufgebracht, sie sind also nicht homogen im Schaumstoff verteilt.

Styrolpolymerisate im Sinne dieser Erfindung sind Polystyrol und Mischpolymerisate des Styrols, die mindestens 50 Gew.-% Styrol einpolymerisiert enthalten. Als Comonomere kommen z.B. in Betracht α-Methylstyrol, kernhalogenierte Styrole, kernalkylierte Styrole, Acrylnitril, Ester der (Meth)acrylsäure von Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, N-Vinylverbindungen wie Vinylcarbazol, Maleinsäureanhydrid oder auch geringe Mengen an Verbindungen, die zwei polymerisierbare Doppelverbindungen enthalten wie Butadien, Divinylbenzol oder Butandioldiacrylat.

Als Treibmittel können die üblichen flüchtigen organischen Verbindungen wie Fluorchlorkohlenwasserstoffe, Fluorkohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone und Ether verwendet werden. Bevorzugt sind jedoch halogenfreie Treibmittel und Treibmittelgemische, z.B. anorganische Gase wie Kohlendioxid, Stickstoff, Argon und Ammoniak, gegebenenfalls im Gemisch mit Alkoholen, Kohlenwasserstoffen und Ethern.

Bevorzugte Treibmittelgemische sind daher:

- a) 1 bis 100 Gew.-% Kohlendioxid,
- b) bis zu 95 Gew.-% eines Ethers aus der Gruppe Dimethylether, Methylethylether und Methylvinylether,
- c) bis zu 60 Gew.-% eines Alkohols oder Ketons mit einem Siedepunkt zwischen 56 und 100°C, und
- d) bis zu 30 Gew.-% eines aliphatischen C₃-C₆-Kohlenwasserstoffs

Besonders bevorzugte Treibmittelgemische bestehen aus:

- a) 20 bis 90 Gew.-% Kohlendioxid
- b) 1 bis 30 Gew.-% Dimethylether,
- c) 0 bis 60 Gew.-% Ethanol, und
- d) bis zu 10 Gew.-% eines aliphatischen C₃-C₆-Kohlenwasserstoffs,

bzw. aus:

- a) 20 bis 95 Gew.-% Kohlendioxid
- c) 80 bis 5 Gew.-% Ethanol und

d) 0 bis 10 Gew.-% eines aliphatischen C₃-C₆-Kohlenwasserstoffs

Auch Kohlendioxid allein kann eingesetzt werden.

Die Treibmittel werden in einer Menge von 3 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat, verwendet.

Die Schaumstoffplatten enthalten erfindungsgemäß 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% Graphit mit einer Partikelgröße von 1 bis 100 µm vorzugsweise 2 bis 20 µm.

Damit die geforderten guten Brandschutzeigenschaften erreicht werden, müssen die Schaumstoffplatten Flamm- schutzmittel enthalten, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% organische Bromverbindungen mit einem Bromgehalt von mehr als 70 %, wie z.B. Pentabrommonochlorcyclohexan, oder vorzugsweise Hexabromcyclododecan. Entweder müssen die Bromverbindungen allein in Mengen von mehr als 2 Gew.-% zugesetzt werden, oder vorzugsweise zusammen mit 0,1 bis 0,5 Gew.-% einer C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindung, wie Dicumylperoxid oder bevorzugt Dicumyl. Es hat sich gezeigt, daß die Brandeigenschaften bei Verwendung des oben genannten Graphits besser sind als bei üblichen Rußsorten, z.B. Furnaceruß.

Mit Hilfe der genannten Maßnahmen bestehen die Schaumstoffplatten den Brandtest B2, in vielen Fällen sogar den Brandtest B1 (nach DIN 4102).

Als weitere übliche Zusatz- und/oder Hilfsstoffe können der Polystyrolmatrix Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe, Füllstoffe und/oder Keimbildner in üblichen Mengen zugesetzt werden.

Die Schaumstoffplatten können dadurch hergestellt werden, daß man ein Gemisch aus dem Styrolpolymerisat, 3 bis 15 Gew.-% des Treibmittels und den weiteren, oben beschriebenen Zusatzstoffen extrudiert und verschäumt. Wesentlich ist, daß dabei die Zusatzstoffe, d.h. auch der Graphit, homogen in der Styrolpolymerisat-Matrix verteilt werden.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht:

Beispiele 1 bis 3

Eine Mischung aus 90-97 Teilen Polystyrol und den in der Tabelle angegebenen Mengen Graphit (mittlere Teilchen- größe, 4,5 µm, UF 2 96/97 der Fa. Graphitwerk Kropfmühle) als 20 %iger batch in Polystyrol, wurde einem Extruder mit einem inneren Schneckendurchmesser von 53 mm kontinuierlich zugeführt und aufgeschmolzen. Durch eine in dem Extruder angebrachte Einlaßöffnung wurde ein Treibmittelgemisch von 3,5% CO₂ und 3,25% Ethanol, jeweils bezogen auf Polystyrol, kontinuierlich in den Extruder eingedrückt und in die Schmelze eingemischt. Das im Extruder gleichmä- ßig geknetete Schmelze-Treibmittelgemisch wurde sodann einem zweiten Extruder mit einem Schneckendurchmesser von 90 mm zugeführt und dort während einer Verweilzeit von ca. 10 min auf die zum Schäumen notwendige Tempera- tur abgekühlt. Diese gekühlte Schmelze wurde sodann durch eine Schlitzdüse mit 50 mm Breite in die Atmosphäre extrudiert. Der dabei entstehende Schaum wurde durch ein Werkzeug zu Platten mit 30 mm Dicke und 150 mm Breite geformt. So wurden gleichmäßige, geschlossenellige und formstabile Schaumstoffkörper erhalten.

An den so erhaltenen Schaumstoffplatten wurde die Wärmeleitfähigkeit mit einem Wärmestrommeßplatten-Gerät in Anlehnung an DIN 52 616 (Meßtemperatur 23°C) bestimmt.

Ergebnisse:

Beispiel	Menge Graphit %	Wärmeleitfähigkeit W/mK
1	0	0,0368
2	3	0,0321
3	6	0,0315

Das Beispiel 1 ist nicht erfindungsgemäß

Beispiele 4 und 5

In den folgenden Beispielen wurde Graphit mit Ruß verglichen und an den erhaltenen Schaumstoffplatten der Brandtest B2 durchgeführt.

Beispiel 4 ist eine Wiederholung des Beispiels 2; in Beispiel 5 (nicht erfindungsgemäß) wurde statt Graphit Fur-

nace-Ruß ELF-TEX 415 der Fa. CABOT mit einer Teilchengröße von 25 nm eingesetzt.

Ergebnisse:

Beispiel		B2 - Test	Wärmeleitfähigkeit
4	Graphit	bestanden	0,0321
5	Furnaceruß	nicht bestanden	0,0353

Beispiele 6 bis 10

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei die Mengen an Hexabromcyclododecan und Dicumyl variiert wurden. An den Schaumstoffplatten wurde wieder der Brandtest B2 durchgeführt.

Beispiel	% Hexabromid	% Dicumyl	B2 - Test
6	0,7	0,14	bestanden
7	0,7	-	nicht bestanden
8	1,5	0,2	bestanden
9	1,5	-	nicht bestanden
10	3,0	-	bestanden

Patentansprüche

1. Schaumstoffplatten mit einer Dichte von 20 bis 200 g · l⁻¹ und einem Querschnitt von mindestens 50 cm² auf Basis von Styrolpolymerisaten, die 0,1 bis 10 Gew.-% Kohlenstoffpartikel, sowie Flammenschutzmittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenstoffpartikel Graphit mit einer Partikelgröße von 1 bis 100 µm sind, und daß der Schaumstoff derart flammfest ausgerüstet ist, daß er den Brandtest B2 (nach DIN 4102) besteht.
2. Schaumstoffplatten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,5 bis 5 Gew.-% einer bromhaltigen organischen Verbindung mit einem Bromgehalt von mehr als 70 % als Flammenschutzmittel, sowie 0,1 bis 0,5 Gew.-% einer C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindung als Flammschutzsynergist enthalten.
3. Schaumstoffplatten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Flammenschutzmittel Hexabromcyclododecan und der Flammschutzsynergist Dicumyl ist.
4. Schaumstoffplatten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie geschlossene Zellen enthalten, die frei von halogenhaltigen Gasen sind.
5. Verfahren zur Herstellung der Schaumstoffplatten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus einem Styrolpolymerisat, 3 bis 15 Gew.-% eines flüchtigen Treibmittels, 0,1 bis 10 Gew.-% Graphit, 0,5 bis 5 Gew.-% einer bromhaltigen organischen Verbindung mit einem Bromgehalt von mehr als 70 % sowie 0,1 bis 0,5 Gew.-% einer C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindung bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Styrolpolymerisats extrudiert und verschäumt.

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 863 175 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
18.11.1998 Patentblatt 1998/47

(51) Int. Cl.⁶: **C08J 9/00**
// C08L25:04

(43) Veröffentlichungstag A2:
09.09.1998 Patentblatt 1998/37

(21) Anmeldenummer: **98102669.3**

(22) Anmeldetag: **17.02.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **06.03.1997 DE 19709119**

(71) Anmelder:
**BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Hahn, Klaus, Dr.
67281 Kirchheim (DE)**
• **Alicke, Gerhard
67549 Worms (DE)**
• **Turznik, Gerhard, Dr.
67269 Grünstadt (DE)**
• **Ehrmann, Gerd, Dr.
67146 Deidesheim (DE)**
• **Dietzen, Franz-Josef, Dr.
67071 Ludwigshafen (DE)**

(54) **Schaumstoffplatten mit verminderter Wärmeleitfähigkeit**

(57) Die Erfindung betrifft Schaumstoffplatten auf Basis von Styrolpolymerisaten, die 0,1 bis 10 Gew.-% Graphit mit einer Teilchengröße von 1 bis 100 µm enthalten und den Brandtest B2 (nach DIN 4102) bestehen.

EP 0 863 175 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 2669

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	WO 94 13721 A (DOW CHEMICAL CO) 23. Juni 1994 * Seite 8, Zeile 16-35 * * Ansprüche *	1-5	C08J9/00 //C08L25:04
Y	DE 296 16 361 U (BASF AG) 7. November 1996 * Seite 2, Zeile 1-10 * * Ansprüche *	1-5	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 434 (E-1129), 6. November 1991 & JP 03 181200 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE), 7. August 1991 * Zusammenfassung *	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17. September 1998	
		Prüfer Oudot, R	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)